10/201/103 Group Art unit 1753 CFO 17972 US

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年 3月26日

願 番 Application Number:

特願2003-084535

[ST. 10/C]:

 $[\ J\ P\ 2\ 0\ 0\ 3\ -\ 0\ 8\ 4\ 5\ 3\ 5\]$

人 applicant(s):

キヤノン株式会社

CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 4月12日





【書類名】

特許願

【整理番号】

253455

【提出日】

平成15年 3月26日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

H01L 31/00

【発明の名称】

積層型光起電力素子

【請求項の数】

8

【発明者】

【住所又は居所】

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会

社内

【氏名】

松田 高一

【特許出願人】

【識別番号】

000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】

100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】

渡辺 敬介

【電話番号】

03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】

100110870

【弁理士】

【氏名又は名称】

山口 芳広

【電話番号】

03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

004938

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1 【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【プルーフの要否】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層型光起電力素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数のpn接合またはpin接合からなる単位光起電力素子を直列に積層してなる光起電力素子であって、前記単位光起電力素子間の少なくとも一ヶ所に酸化亜鉛層を配置しており、該酸化亜鉛層の抵抗率が層厚方向で異なることを特徴とする積層型光起電力素子。

【請求項2】 前記酸化亜鉛層において、p層と接する側の酸化亜鉛の抵抗率がn層と接する側の酸化亜鉛の抵抗率と比較して大きいことを特徴とする請求項1に記載の積層型光起電力素子。

【請求項3】 前記酸化亜鉛層内において、酸化亜鉛の抵抗率が、p層と接する側からn層と接する側に向かって連続的に小さくなることを特徴とする請求項2に記載の積層型光起電力素子。

【請求項4】 前記酸化亜鉛層内において、酸化亜鉛の抵抗率が、 2×10 0Ω c m以上 $5 \times 10^3 \Omega$ c m以下であることを特徴とする請求項1 乃至3 のいずれか一項に記載の積層型光起電力素子。

【請求項 5 】 前記酸化亜鉛層内において、酸化亜鉛の抵抗率の高い部分が 、 $5 \times 10^2 \Omega$ c m以上 $5 \times 10^3 \Omega$ c m以下であることを特徴とする請求項 1 乃 至 4 のいずれか一項に記載の積層型光起電力素子。

【請求項6】 前記複数の単位光起電力素子のうち、少なくとも1つの単位 光起電力素子はpin型接合を有し、該i型層が非晶質Si:Hであることを特 徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の積層型光起電力素子。

【請求項7】 前記複数の単位光起電力素子のうち、少なくとも1つの単位 光起電力素子はpin型接合を有し、該i型層が微結晶質Siであることを特徴 とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の積層型光起電力素子。

【請求項8】 前記複数の単位光起電力素子のうち、少なくとも1つの単位 光起電力素子はpin型接合を有し、該i型層が単結晶または多結晶Siである ことを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の積層型光起電力素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は少なくとも2つ以上の発電機能単位を持つ積層型光起電力素子に関わる。

[0002]

【従来の技術】

光起電力素子は入射光エネルギーを電気エネルギーに変換する装置で、その内 太陽電池は白色光である太陽光を電気エネルギーに変換するもので広い波長域の 光を効率的に変換することを特徴とする光起電力素子である。そのため高い変換 効率を達成するためには広い波長領域全体にわたって無駄なく光を吸収する必要 がある。その解決手段として異なるバンドギャップを持つ半導体層を光活性層と して持つ素子を積層する積層型光起電力素子がよく知られている。この積層型光 起電力素子は光入射側にバンドギャップが相対的に大きい半導体を用いた素子を 配置してエネルギーの大きな短波長の光を吸収させ、その下にバンドギャップが 相対的に小さい半導体を用いた素子を配置して上の素子を透過したエネルギーの 低い長波長の光を吸収させることにより、広い波長域で効率よく光を吸収利用す るものである。

[0003]

ここで重要な点は各々の光起電力素子に適した波長領域の光を各素子に導入することが必要であるということである。これは各々の光起電力素子がその光活性層に用いられている半導体のバンドギャップにより入射光の利用可能波長域が制約されてしまうことに理由がある。すなわち、バンドギャップよりもエネルギーが低い光子は半導体に吸収されず利用することができない。またバンドギャップより大きなエネルギーを持った光子は、吸収はされるが電子を励起した際に与えることができる電子のポテンシャルエネルギーはそのバンドギャップの大きさに制限されてしまうために、バンドギャップエネルギーと光子エネルギーの差分は利用することができない。すなわち積層型光起電力素子においてはその光入射側の素子には短波長領域の光のみを、その下の素子には長波長領域の光のみを入射させることが重要である。

[0004]

この解決手段の一つとして上下の光起電力素子の間に透明導電膜を設けて反射層として使うといった方法が知られている。例えば特許文献1または非特許文献1には各素子間に短波長の光を反射し長波長の光を透過する導電層を設けるといった方法が開示されている。また特許文献2にはこの選択反射層の膜厚を調整してその反射率のピークを光入射側光起電力素子の分光感度の最大波長に合わせて光入射側光起電力素子の電流値を増やすといった方法が開示されている。さらにまた、特許文献3には選択反射層を積層構造とし、その特性を上部光電変換層が吸収しやすい短波長領域については反射率が高く、下部光電変換層が吸収しやすい長波長領域については反射率を低くし透過させることで積層型光起電力素子の効率を向上させるといった方法が開示されている。これらはいずれも選択反射層として、SnO2、ZnO、ITO等の誘電体層を用い、本来入射光側の光起電力素子で吸収させたい短波長の光が下の光起電力素子で吸収されてしまうのを防ぎ、入射光側の光起電力素子の変換効率を上げることを目的としたものである。

[0005]

【特許文献1】

特開昭63-77167号公報

【特許文献2】

特開平2-237172号公報

【特許文献 3 】

特開2001-308354号公報

【非特許文献1】

山本憲治,「薄膜多結晶シリコン太陽電池」,応用物理,応用物理学会,平成14年5月,第71巻,第5号,p.524-527

[0006]

【発明が解決しようとする課題】

一方、導電体である上記反射層を中間層として設けた場合、以下のような問題が発生する。

[0007]

まず大面積の光起電力素子を作製する際、例えば図1に示すような単位素子を 直列に積層した素子内には、例えば成膜時に発生するダスト或いは基板表面の凹 凸または異物に起因する電気的欠陥が形成される。ここで図1における100は 積層型光起電力素子、101は基板、102は第2の光起電力素子、103は酸 化亜鉛層、104は第1の光起電力素子、105は透明電極からなる導電層、1 06は第2の光起電力素子中の短絡回路、107は第1の光起電力素子中の短絡 「回路である。この大面積であるが故に避けられない欠陥形成は、シャント抵抗の 低下、曲線因子(FF)の低下による特性の低下をもたらす。このことに対する 有効な手段としては、通常は電解溶液中に光起電力素子を浸し、電流を流す事に よって電気的欠陥部位の外側の導電層を選択的に一部除去する方法(パッシベー ション)がある。しかし、基板上に下部の光起電力層、中間層、上部の光起電力 層、導電層と積層するタイプの光起電力素子の場合、上部層の欠陥部位107に あたる導電層105は除去できても、下部層の欠陥部位106にあたる中間層1 03は除去できない。このため、下部層の欠陥に短絡電流が流れる事になり、下 部の光起電力素子の起電力低下を引き起こす事になる。特に、中間層は反射層と してある一定の層厚を維持しなければならないこと、両側に接する半導体層との 整合性及びシリーズ抵抗も考慮に入れねばならないため材料の抵抗率の調整もま まならないこと、等の理由により短絡電流が中間層内に広がる事を防ぎきれない でいた。また、複数の光起電力素子間に異なる材料からなる中間層とのジャンク ションが発生する事で、FF低下を伴う特性低下が避けられなかった。さらにま た、シャント抵抗低下防止の目的で複数の層を挿入した場合にはさらにジャンク ションが増加するため、界面の問題がいっそう大きくなっていた。

[0008]

このように、従来は光電流を増やすために選択反射層として中間層を導入した としても、結果として起電力の低い光起電力素子になってしまう問題があった。

[0009]

本発明は、起電力低下を伴わずに大きな光電流を得ることで高い変換効率を持つ光起電力素子を提供する事にある。

$[0\ 0\ 1\ 0]$

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成すべく本発明の積層型光起電力素子は、複数のpn接合またはpin接合からなる単位光起電力素子を直列に積層してなる光起電力素子であって、前記単位光起電力素子間の少なくとも一ヶ所に酸化亜鉛層を配置しており、該酸化亜鉛層の抵抗率が層厚方向で異なることを特徴とする。

$[0\ 0\ 1\ 1]$

さらに、前記酸化亜鉛層において、p層と接する側の酸化亜鉛の抵抗率がn層と接する側の酸化亜鉛の抵抗率と比較して大きいことを特徴とする。

$[0\ 0\ 1\ 2\]$

さらに、前記酸化亜鉛層内において、酸化亜鉛の抵抗率が、p層と接する側からn層と接する側に向かって連続的に小さくなることを特徴とする。

[0013]

また、前記酸化亜鉛層内において、酸化亜鉛の抵抗率が、 $2 \times 10^{0} \Omega$ c m以上 $5 \times 10^{3} \Omega$ c m以下であることが望ましい。

[0014]

また、前記酸化亜鉛層内において、酸化亜鉛の抵抗率の高い部分が、 $5 \times 10^2 \Omega$ c m以上 $5 \times 10^3 \Omega$ c m以下であることが望ましい。

[0015]

本発明の前記複数の単位光起電力素子のうち、少なくとも1つの単位光起電力素子はpin型接合を有し、該i型層には非晶質Si:Hが好適に用いられる。

[0016]

また、本発明の前記複数の単位起電力素子のうち、少なくとも1つの単位光起電力素子はpin型接合を有し、該i型層には微結晶質Siが好適に用いられる

$[0\ 0\ 1\ 7]$

さらにまた、本発明の前記複数の単位起電力素子のうち、少なくとも1つの単位光起電力素子はpin型接合を有し、該i型層には単結晶または多結晶Siが好適に用いられる。

[0018]

【発明の実施の形態】

図3は、本発明の実施形態の1つである2層積層型の光起電力素子300の断面構造を示す概略図である。反射層を積層した金属等の基板301上に第2の光起電力素子302、第2の酸化亜鉛層303、第1の酸化亜鉛層304、第1の光起電力素子305と第2の光起電力素子302の光活性部を構成する半導体は第1の光起電力素子305が第2の光起電力素子302よりバンドギャップが大きい半導体で構成されており、第1の光起電力素子305で短波長領域を第2の光起電力素子302で長波長領域の光が吸収されるように設計されている。第1の酸化亜鉛層304と第1の光起電力素子305とでは屈折率が異なり、層厚を調整する事により多重反射を起こし、有効に上記の短波長領域の反射率を高くする事が可能で、第1の光起電力素子305の光吸収量を増加させる効果を持っている。また、第2の酸化亜鉛層303は第1の酸化亜鉛層304よりも抵抗率が大きく設計されている。

[0019]

図4に本発明の積層型光起電力素子の発電動作を模式的に示す。第1の光起電力素子に存在する電気的欠陥は電流の短絡経路として働くが、なかでも第1の光起電力素子305中の電位的欠陥402および第2の光起電力素子302中の電気的欠陥403が近接した距離にある場合は、積層型光起電力素子作製後に行なうシャントパッシベーション処理により、透明電極306が取り除かれるため光起電力素子の特性低下はもたらさない。一方、電気的欠陥402および電気的欠陥401が離れた距離にある場合、シャントパッシベーション処理が充分に行なわれず特性低下の原因となることがある。しかしながら、第1の光起電力素子305の基板側表面には、抵抗率の低い第1の酸化亜鉛層304が形成されているものの、層厚が薄いために横方向への短絡電流の広がりは少なく、特性低下に結びつくことはない。

[0020]

次に、第2の光起電力素子302に存在する電気的欠陥の周辺には、導電層である酸化亜鉛層が存在するために、電気的欠陥は発電時における光起電力素子の

短絡回路として働く。しかしながら、第2の光起電力素子302の表面(上層面)には、抵抗率の高い第2の酸化亜鉛層303が形成されているため、横方向へ の短絡電流の広がりは少なく、より抵抗率の低い第1の酸化亜鉛層304中を介 して広がることとなる。一方、ここでも第1の酸化亜鉛層304および第2の酸 化亜鉛層303の重ね合わされた層厚は、選択反射層としての機能からおよそ限 られているため、高抵抗率及び低抵抗率の組み合わせにより効果的に短絡電流の 広がりを防止することができる。

$[0\ 0\ 2\ 1]$

また、順次積層される第2の光起電力素子、第2及び第1の酸化亜鉛層、第1 の光起電力素子の各接合面の電気的極性は、例えば図2に示すようにキャリア濃 度の最も低い (nー) 第2の酸化亜鉛層202、キャリア濃度の高い (n+) 第 1の酸化亜鉛層 2 0 3、キャリア濃度の最も高い (n++) 第1の光起電力素子 のn型半導体層204の順に積層された、n-/n+/n++/の構成になって いる。ここで、図2において、201は基板、202はn-型の電気特性を示す 第2の酸化亜鉛層、203はn+型の電気特性を示す第1の酸化亜鉛層、204 はn++型の電気特性を示す第1の光起電力素子のn型半導体層、205は透明 電極であり、206は第2の光起電力素子、207は積層された酸化亜鉛層、2 08は第1の光起電力素子を示す。

$[0\ 0\ 2\ 2\]$

n型である酸化亜鉛層は作製条件により、バルク内のキャリア濃度を増減させ ることが可能である。さらにその理由ははっきりと解明されてはいないが、n型 である酸化亜鉛層のキャリア濃度が、第2の光起電力素子のp型半導体層側から 第1の光起電力素子のn型半導体層側に向かって、段階的あるいは連続的に増加 する傾向にあるほうが、同じ極性のキャリア濃度の増減傾向が第1の光起電力素 子のn型半導体層も含めて、一方向に決まるためバンド接合部でのつながりがよ く、光発生キャリアを効率よく回収することが可能になると思われる。

[0023]

ここで使用される中間層である酸化亜鉛層は、近年低抵抗化の進歩が著しい酸 化亜鉛層よりは、高い抵抗率を有するもので、第1の酸化亜鉛層、第2の酸化亜

鉛層とも $2\times10^0\Omega$ c m以上 $5\times10^3\Omega$ c m以下の範囲にあるのが好ましい。この範囲にあれば、第1 の光起電力素子のn 型半導体層よりもキャリア濃度が小さくなり、結果として接合部が改善されるものであると考えられる。一方、酸化 亜鉛の抵抗率の高い部分については、 $5\times10^2\Omega$ c m以上 $5\times10^3\Omega$ c m以下の範囲でなければ層内で短絡電流が拡散してしまい、結果として特性低下を引き起こすものと考えられる。

[0024]

また、酸化亜鉛層は800 n mの光を50%以上透過することが好ましい。太陽光のスペクトルを考えた場合、有効に利用できる波長範囲はおおむね300 n m~1200 n m付近であり、酸化亜鉛層の上部のセルで短波光は吸収されており、酸化亜鉛層としては長波の光が有効に透過することが好ましく、長波長の目安である800 n mの透過率が50%以上あることが望ましい。

[0025]

以下、本発明の積層型光起電力素子として光起電力層(単位光起電力素子)が2層で、基板側から反射層、微結晶シリコンからなる光起電力素子(以下、「ボトムセル」という。)、その上に酸化亜鉛からなる中間層、アモルファスシリコンからなる光起電力素子(以下、「トップセル」という。)を順次作成した太陽電池を例に実施の形態を説明するが、本発明はこれらによって何ら制限されるものではなく必要に応じて積層する光起電力素子の数を増加することも可能である

[0026]

次に本発明の各構成要素について詳細に説明する。

[0027]

[基板]

本発明の積層型光起電力素子に用いる基板を構成する材料には、導電性材料及び絶縁性材料の何れでもよく、その種類を問わない。導電性材料としては、例えば、めっき鋼板、NiCr、ステンレス、Al、Cr、Mo、Au、Nb、Ta、V, Ti、Pt、Pb、Sn等の金属、またはこれらの合金などが挙げられる。絶縁性材料としては、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セル

ロースアセテート,ポリプロピレン,ポリ塩化ビニル,ポリ塩化ビニリデン,ポリスチレン,ポリアミド等の合成樹脂、またはガラス,セラミックス,紙などが挙げられる。特に金属基板としてはステンレス鋼、絶縁基板としてはガラス、セラミックス、ポリイミドが好適に用いられる。また基板側から光入射する場合には透光性絶縁性基板が用いられ、特にガラスが好適に用いられる。

[0028]

基板の表面形状は、平滑面、あるいは山の高さが最大0.1~1.0μmの凹凸面となるテクスチャー化した形状であってもよい。例えば、ステンレスによる基板の表面をテクスチャー化する1つの方法として、酸性溶液を用いて表面をエッチング処理することが挙げられる。

[0029]

基板の厚さは、各層を所定に積層できて光起電力素子を所定に形成し得るように適宜に決定するが、光起電力素子としての柔軟性が要求される場合には、支持体としての機能が十分に発揮される範囲で可能な限り薄くすればよい。しかし、基板の製造上及び取り扱い上の面から、そして機械的強度の面から、通常は厚さが10μm以上とされる。

[0030]

「反射層〕

本発明の積層型光起電力素子に用いる反射層は金属反射層、反射増加層からなる。金属反射層には可視光から近赤外で反射率が高い金属、例えばAg, Al, Cu等の金属やこれらの合金の堆積膜が用いられる。真空蒸着法,スパッタリング法等や、水溶液からの電解析出法などの方法で形成することが好適である。この金属反射層の厚さは、10nmから5000nmが適した層厚として挙げられる。また乱反射をさせるために表面が凹凸であることが好ましい。また金属反射層には反射する光量を多くするために反射増加層を備えるのが望ましい。

[0031]

反射増加層の構成材料には、ZnO, SnO_2 , In_2O_3 , ITO, TiO_2 , CdO, Cd_2SnO_4 , Bi_2O_3 , MoO_3 , Na_xWO_3 等が挙げられる。反射増加層は、これらの材料を使用し、真空蒸着法、スパッタリング法、電解析出法

,CVD法,スプレー法,スピンオン法,ディッピング法等の方法で形成することが好適である。この反射増加層の厚さは、使用材料が固有に持つ屈折率により最適な層厚は異なるが、好ましくは $50\,\mathrm{n\,m}\sim 10\,\mu\,\mathrm{m}$ が層厚の範囲として挙げられる。また、光を散乱させるために反射増加層の表面が凹凸であることが好ましい。例えば、スパッタリング法においては、作製条件によって、結晶粒界を基にした凹凸が生成される。

[0032]

[光起電力層]

本発明の積層型光起電力素子に用いられる半導体としてはIV族、IIIV族、IIIVI接、IIIVI2族の単結晶、多結晶、微結晶、非晶質が用いられる。IV族としてはC、Si、Ge、及びこれらの合金、III-V族としてはAIAs、AISb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InP、InAs、II-VI族としてはZnSe、ZnS、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、Cu₂S、I-III-VI2族としてはCuInSe2などが挙げられる。特にシリコン系半導体が好適に用いられる。また形体は単結晶、多結晶、微結晶、非晶質が好適に用いられる。

[0033]

本発明の積層型光起電力素子に用いられる光起電力層は、pn接合、pin接合を含んでいる。

[0034]

本発明の積層型光起電力素子は光起電力層を少なくとも2構成以上積層して構成される。それぞれの光起電力層は材料の異なる半導体を用いて構成することも、同一の材料で構成することもできるが、短波長の光ほど吸収されやすいことから、光入射側には、より短波長を吸収しやすい材料を用いた光起電力層を配置し、その後により長波長を吸収しやすい材料を用いた光起電力層を配置する構成が好適に用いられる。

[0035]

「酸化亜鉛層〕

本発明の積層型光起電力素子の光起電力層(単位光起電力素子)間の少なくと

も一ヶ所に酸化亜鉛層からなる中間層が設けられる。

[0036]

本発明の酸化亜鉛層の形成方法としては、たとえば、真空蒸着法、DCマグネトロンスパッタリング法、RFマグネトロンスパッタリング法、電解析出法、無電解めっき法、CVD法、MOCVD法、スプレー法、スピンオン法、ディッピング法、ゾルゲル法等の方法で形成することが好適である。そのとき、抵抗率を変化させる物質としては、AI、B、Ga、In等がドーパントとして一般的に知られている。またSi、Ge、Ti、Zr等の4価の金属も知られている。一般的な真空蒸着法、スパッタリング法の場合、これらのドーパントはあらかじめ所望の添加量を酸化亜鉛(ターゲット等)と一緒に焼結しておけばよい。

[0037]

酸化亜鉛層は、入射光の全波長領域に渡って無駄なくエネルギー変換を行なうために第2の光起電力素子の分光特性が最大となる波長λmを基準としてその短波長領域で反射が高く、かつその長波長領域で低くなるように変化している。また膜の透過率は、入射光を損失させないために8.0%以上であることが望ましい

[0038]

また本発明の酸化亜鉛層は選択反射膜としての機能を保った状態で従来の課題であるシャントによる素子の特性低下を防ぐためにその抵抗率を層厚方向に変化させている。またその抵抗率の好適な範囲は $5\times10^3\Omega$ c mから $2\times10^0\Omega$ c mであり、高抵抗部分は $5\times10^2\Omega$ c m以上 $5\times10^3\Omega$ c m以下であることが望ましい。また層厚は、反射率、シリーズ抵抗、凹凸形状を考慮すると 0.2μ mから 2μ mの範囲が望ましい。

[0039]

「透明電極〕

本発明の積層型光起電力素子に用いられる透明電極は酸化インジウム、酸化スズ、酸化インジウムスズ、酸化亜鉛等が挙げられ、スパッタリング法、真空蒸着法、化学的気相成長法、イオンプレーティング法、イオンビーム法、およびイオンビームスパッタ法などで作製することができる。また、硝酸基や酢酸基やアン

モニア基などと金属イオンからなる水溶液中からの電気析出法や浸漬法でも作製することができる。透明電極の厚さは、反射防止膜としての条件を満たす膜厚に 堆積するのが好ましい。

[0040]

【実施例】

以下に、本発明の好適な実施例を添付図面に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0041]

「実施例1]

本実施例は、第2の光起電力素子302としてi層が真性微結晶Siのpin型光起電力素子、第1の光起電力素子305としてi層が真性非晶質Si:Hのpin型光起電力素子、および酸化亜鉛を中間層として用いた積層型光起電力素子(図3参照)を作製した例である。

[0042]

基板301には、縦横45mm×45mm、厚さ0.15mmの形状で、一般的にBA仕上げと呼ばれる平坦なステンレス鋼(SUS430)を使用し、市販の直流マグネトロンスパッタ装置(不図示)に設置し、圧力が 10^{-3} Pa以下になるまで排気した。

[0043]

その後、アルゴンガスを $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ (normal) 供給し、圧力を 2×10^{-1} Paに保持した。基板は加熱せず、 $6 \text{ inch} \phi$ のアルミニウムターゲットに120 Wの直流電力を印加し、90 秒間で70 nmのアルミニウムの薄膜を形成した。引き続き、基板温度を200 ℃に加熱し、 $6 \text{ inch} \phi$ の酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて500 Wの直流電力を30 分間印加し、約500 nmの酸化亜鉛の反射層を堆積し作製した。

[0044]

図5は本発明の積層型光起電力素子の半導体層を作製するために好適な装置の 一形態を示す模式図である。図5において、堆積膜形成装置500は、ロードチャンバー501、微結晶シリコンi型層チャンバー503、アモルファスシリコ ンi型層RFチャンバー504とn型層RFチャンバー502とp型層RFチャンバー505、およびアンロードチャンバー506から主に構成されている。各チャンバー間は、ゲートバルブ507、508、509、510、511で原料ガスが混合しないように分離されている。

[0045]

微結晶シリコンi型層チャンバー503は、基板加熱用のヒーター512およびプラズマCVD室513から構成されている。RFチャンバー502はn型層堆積用ヒーター514とn型層堆積用の堆積室515を、RFチャンバー504はi型層堆積用ヒーター516とi型層堆積用の堆積室517を、RFチャンバー505はp型層堆積用ヒーター518とp型層堆積用の堆積室519を有している。基板は基板ホルダー521に取り付けられ、レール520上を外部から駆動されるローラーによって移動する。プラズマCVD室513では、微結晶を堆積する。微結晶は、マイクロ波プラズマCVD法またはVHFプラズマCVD法が使用される。

[0046]

このような堆積膜形成装置を使用して、表1に示す所定の成膜条件のもとに第2の光起電力素子302としてi層が真性微結晶Siのpin型光起電力素子以下のようにして成膜した。

$[0\ 0\ 4\ 7]$

まず、反射層を有する基板301を基板ホルダー521にセットしロードチャンバー501のレール520上にセットする。そして、ロードチャンバー501内を数百mPa以下の真空度に排気する。

[0048]

次に、ゲートバルブ507を開け、基板ホルダー521をチャンバー502の n型層堆積室515に移動する。各ゲートバルブ507、508、509、51 0、511を閉じた状態で、所定の原料ガスにてn型層を所定の層厚に堆積する 。十分に排気した後、ゲートバルブ508を開けて基板ホルダー521を堆積チャンバー503に移動し、ゲートバルブ508を閉じる。

[0049]

ヒーター512で基板を所定の基板温度に加熱し、所定の原料ガスを必要量導入し、所定の真空度にして、所定のマイクロ波エネルギーまたはVHFエネルギーを堆積室513へ導入し、プラズマを発生させて基板上に微結晶シリコンi型層を所定の層厚に堆積する。チャンバー503を十分に排気し、ゲートバルブ509、510を開けて基板ホルダー521をチャンバー503からチャンバー505へ移動する。

[0050]

基板ホルダー521をチャンバー505のp型層堆積室519に移動させた後、ヒーター518によって基板を所望の温度に加熱する。堆積室519にp型層堆積用の原料ガスを所定の流量だけ供給し、所定の真空度に維持しつつ堆積室519にRFエネルギーを導入し、p型層を所望の層厚に堆積する。

[0051]

上記と同様にして堆積室 5 1 9 を十分に排気した後、ゲートバルブ 5 1 1 を開け、基板ホルダー 5 2 1 をアンロードチャンバー 5 0 6 へ移動する。ゲートバルブを全て閉じ、アンロードチャンバー 5 0 6 内へ窒素ガスを封入して、基板温度を冷却する。その後、アンロードチャンバー 5 0 6 の取り出しバルブを開けて、基板ホルダー 5 2 1 を取り出す。

[0052]

【表1】

	(mu)	50	2000	2
 基板猖	(Q) 	225	250	165
压力	(Pa)	180	40	270
電力密度(W/cm²)	VHF		0.2	
電力密原	RF	0.04		1.2
((BF ₃ (2%H 希釈)			1
成膜ガス(cm³/min(normal))	PH ₃ (2%H 希釈)	0.5		
成膜ガス(cɪ	² H	48	092	35
	SiH4	2	25	0. 025
		N2	12	P2
		無。	70mm 力素	/型 十

[0053]

次に、基板ホルダー 5 2 1 から第 2 の光起電力素子 3 0 2 まで作製した基板を取り外し、酸化亜鉛層を形成するために図 6 に示す D C マグネトロンスパッタ装置 6 0 0 の基板ホルダー 6 0 1 上に設置し、圧力が 1 0 -3 P a 以下になるまで排気した。

[0054]

基板ホルダー601は電気的に絶縁されており、サンプルである光起電力素子をフローティング状態にすることができる。その後、アルゴンガスを50sccm、酸素ガス及び気化した H_2O ガスを表2に従いガス導入管602から0.1~5sccm供給しながら圧力を2×10-2Paに保持した。引き続き、ヒーター603により基板温度を150℃となるように基板ホルダー601を加熱し、A1ドープされた6インチ ϕ の酸化亜鉛(ZnO)ターゲット604にDC電源605より500Wの直流電力を10分間印加し、層厚約0.5 μ mの第2の酸化亜鉛層303を堆積した。ターゲット604の周囲にはアースシールド606として囲いが設置されており、プラズマの拡散を防止するとともに、安定放電にも寄与している。このとき同時に、45mm×45mmの石英基板を基板ホルダー上に設置しておき、同じ酸化亜鉛層を堆積させ、電気特性を測定した。

[0055]

次に、表2の $A \sim J$ 処方の第2の酸化亜鉛層303が堆積された各基板上に、再び表2の $A \sim J$ の条件で第1の酸化亜鉛層304を積層しトータルで100個のサンプルを作製した。このとき同時に、45 $mm \times 4$ 5mmの石英基板を基板ホルダー上に設置しておき、同じ酸化亜鉛層を堆積させ、電気特性を測定した。

[0056]

【表2】

サンプ ル No.	酸素流量(sccm)	H₂O 流量(sccm)
A	0. 1	10
В	0. 3	10
C	0. 4	10
D	0. 5	10
Е	0.8	10
F	1. 0	10
G	2. 0	5
Н	5. 0	5
I	10.0	2
J	15. 0	2

[0057]

次に再び堆積膜形成装置 500を用いて、上記中間層(酸化亜鉛層)が形成された基板上に、表3に示す所定の成膜条件のもとに第1の光起電力素子305としてi層が真性非晶質 S·i:Hのpin型光起電力素子を以下に述べるように作製した。

[0058]

まず、前記と同様にして所定の条件でn型層を所定の層厚に堆積する。十分に排気した後、ゲートバルブ508、509を開けて基板ホルダー521を堆積チャンバー504に移動し、ゲートバルブ508、509を閉じた。

[0059]

次に、ヒーター516で基板を所定の基板温度に加熱し、所定の原料ガスを必要量導入し、所定の真空度にして、所定のRFエネルギーを堆積室517へ導入し、プラズマを発生させて基板上に非晶質Si:H ji型層を、成膜時間を調整することによって所定の層厚に堆積する。チャンバー504を十分に排気し、ゲートバルブ510を開けて基板ホルダー521をチャンバー504からチャンバー505へ移動させた。

$[0\ 0\ 6.0]$

前記と同様にして所定の条件でp型層を所定の層厚に堆積した。

$[0\ 0\ 6\ 1]$

前記と同様にして堆積室519を十分に排気した後、ゲートバルブ511を開け、第1の光起電力素子305まで形成された基板をセットした基板ホルダー521をアンロードチャンバー506へ移動した。

[0062]

上記と同様にしてアンロードチャンバー506内から基板ホルダー521を取り出した。

[0063]

【表3】

	(mri)	10	.006	5
基板温度	(S) 	225	210	165
E力	(Pa)	180	150	270
美(W/cm²)	VHF			
電力密度(W/	RF	0.04	0, 04	1.2
<u>(</u>	BF ₃ (2%H 希釈)			1
成膜ガス(cm³/min(normal)	PH ₃ (2%H 希釈)	0.5		
成膜が ス(cu	Hs	48	48	35
	SiH4	2	2	0.025
		N1	11	P1
		無	1の* 力素	湖十

[0064]

次に、第1の光起電力素子305まで形成された基板をDCマグネトロンスパッタ装置のアノードの表面に取り付け、ステンレス鋼のマスクで試料の周囲を遮蔽して、中央部40mm×40mmの領域に10重量%の酸化錫と90重量%の酸化インジウムからなるターゲットを用いて透明電極として酸化インジウムスズ

をスパッタリングした。

[0065]

[0066]

「比較例1]

第1の光起電力素子と第2の光起電力素子の間に酸化亜鉛層を挿入しなかった 以外は実施例1と同様の手順により、光起電力素子を作製した。

[0067]

(測定)

まず初めに、実施例1において石英基板上に堆積させた酸化亜鉛層の電気特性を測定した。酸化亜鉛の抵抗率の範囲は広い(10桁)ため抵抗値に適した測定系で評価しなければならない。一般に絶縁体に用いられる2端子法では接触抵抗の影響がでてくるため、4端子法が用いられる。ここでは、ダイアンインスツルメンツ社製のMCP-T600型抵抗率計を用いて、直列4端子4探針法で定電流を印加、間の電位差を測定することにより抵抗率の測定を行なった。このようにして測定した結果を表4に示す。ターゲットに含有させたドーパントが多く、かつ O_2 、 H_2O の導入量の小さい酸化亜鉛層の方が低い抵抗率を示す。

[0068]

【表4】

サンフ ル No.	抵抗率(Ωcm)
A	5. 0×10 ⁻¹
В	3.0×10^{0}
С	5. 5×10 ⁰
D	1.5×10^{1}
E	5.5×10^{2}
F	8.5×10^{2}
G	1.4×10^3
Н	5.2×10^3
I	8.0×10^3
J	1. 0×10 ⁴

[0069]

次に実施例と比較例で作製した計101個の光起電力素子について山下電装株式会社製のYSS-150を使用し、AM1.5のスペクトル、強度100mW/cm 2 で光照射した状態で電流電圧特性を測定した。測定した電流電圧特性から短絡電流密度 [Jsc (mA/cm 2)]、開放電圧 [Voc (V)]、曲性因子 [FF]を求め、変換効率 [η (%)]を求めた。

[0070]

また、暗状態における電流電圧測定からV=0 近傍の傾きを求めシャント抵抗 (Rsh) とし、また電流の立ち上がりの傾きからシリーズ抵抗 (Rs) を求めた。

[0071]

以上の結果を表5、表6、表7、表8に示す。

酸化亜鉛層が、第2の光起電力素子側で高く、第1の光起電力素子側で低い抵抗率を有する場合、反射の増加、短絡電流の減少、接合面の改善によりFFは改善され光電流が増加し、変換効率は向上するが、抵抗率の組み合わせが逆の場合はJscの低下に伴い変換効率は低下する。また、 $5 \times 10^3 \Omega$ c mから $2 \times 10^0 \Omega$ c mの範囲にあれば、上記の抵抗率の組み合わせで優れた特性を示すが、 $2 \times 10^0 \Omega$ c m以下、または抵抗率の高い部分が、 $5 \times 10^2 \Omega$ c m以下の場合

、短絡電流の影響でシャント抵抗値が下がりFFが低下、結果としてJscの低下を引き起こし、変換効率が低下する。一方、抵抗率が $5\times10^3\Omega$ c m以上の場合、シリーズ抵抗の上昇で変換効率は若干低下する。

[0072]

【表5】

	4 4 4					第1の酸	第1の酸化亜鉛層				
	次按划平	A	В	2	Q	ш	ഥ	Đ	H	П	ſ
,	比較例1					0.6	0.943				
	A	0.971	0.969	0.972	0. 973	0.971	0. 981	0. 978	0. 977	0. 973	0.972
無	В	0.970	0.972	0.975	0.972	0.976	0.980	0. 981	0. 982	0. 981	0.978
63	2	0. 985	0.981	0.982	0.983	0.981	0.981	0. 982	0.982	0. 982	0.980
6 1	D	0. 973	0.980	0.983	0.983	0.984	0.985	0.985	0.986	986 .0	0.985
聚 今	ធា	0.974	0. 982	1. 105	1.053	1.002	0.988	0. 978	0.980	0.990	0.986
<u>H</u>	íż.	0.982	0.990	1. 101	1. 110	1.058	1.015	0. 991	0.992	0. 990	0.990
多	Ď	0.985	0.992	1. 102	1. 102	1. 169	1.140	1.10.1	0. 987	0.991	0.996
<u> </u>	H	0.983	0.993	1. 103	1. 110	1. 089	1. 088	1. 090	1.005	0.958	0.980
	I	0.988	0.990	0.995	0.996	0.998	0.992	0.994	0.993	0.991	0.990
	J	0.986	0. 987	0.991	0.992	0.995	0.991	0.993	0.991	0.990	0.989

[0073]

【表6】

	, -					第1の酸	第1の酸化亜鉛層				
) sc	A	В	2	Q	Э	ít,	Ð	Н	I	J
	比較例1					0. (0.960				
	А	0.971	0.969	0.972	0.973	0.971	0.981	0. 978	0. 977	0. 973	0.972
無	В	0.970	0.972	0.975	0.972	0.976	0.980	0. 981	0. 982	0.981	0. 978
8	C	0.985	0.981	0. 982	0.983	0.981	0. 981	0.982	0. 982	0. 982	0.980
6 1	Q	0.973	0.980	0. 983	0.983	0.984	0. 985	0.985	0.986	0.986	0.985
聚 수	ਸ਼	0.974	0.982	1. 105	1.053	1. 002	0. 988	0.978	0.980	0.990	0.986
<u>H</u>	ĹT.	0.982	0.990	1. 101	1. 110	1. 058	1.015	0.991	0.992	0.990	0. 990
	G	0.985	0.992	1. 102	1. 102	1. 169	1. 140	1.011	0. 987	0.991	0.996
B	Н	0.983	0.993	1. 103	1. 110	1. 089	1.088	1.090	1.005	0.958	0.980
	Н	0.988	0.990	0.995	0.996	0.998	0.992	0.994	0.993	0.991	0.990
	Г	0.986	0.987	0.991	0.992	0.995	0.991	0.993	0.991	. 0. 990	0, 989

[0074]

【表7】

	441/7/					第1の酸	第1の酸化亜鉛層				
``	1 / 1 TENTIL	А	В	2	Q	ш	(T.	Ð	н	I	'n
	А	0, 956	0.955	0.960	0.954	0.946	0.952	0.953	0.954	0.956	0.963
	В	0.963	0.972	0.974	0.978	0. 985	0.989	0. 988	0.987	0.986	0. 990
無。	Э	0.978	6.979	0. 982	0.981	0.984	0.992	0.991	0, 993	0.990	0.994
1 6	D	0.985	686 '0	0.990	0.992	0.991	0.989	0.992	0.996	0.993	0.994
點	В	1. 001	1.000	1002	1.010	1.005	1. 008	1.005	1.010	1.015	1.053
7	F	0, 996	666 '0	1.003	1.002	1.003	1.010	1.005	1.015	1.045	1.060
田 🕯	G	0.999	966 '0	1.005	1.003	1. 020	1.010	1.011	1. 022	1. 065	1. 121
	Н	0.999	1.002	1.004	1.005	1.009	1.015	1.019	1. 030	1. 089	1. 156
	I	1.001	1.003	1.008	1.006	1.010	1.011	1. 069	1. 155	1. 120	1. 188
	J	1.010	1.011	1. 009	1.010	1.011	1.023	1.088	1. 145	1. 165	1. 190

[0075]

【表8】

2	""""""""""""""""""""""""""""""""""""""					第1の酸	第1の酸化亜鉛層				
`	7 ^ TENT/L	A	B	၁	a	Ħ	ĹŦ.	ŷ	Н	I	ſ
	A	0, 989	0.989	0.989	0. 992	0.994	0.995	0.999	0.999	1. 098	1. 200
	В	0. 990	0.991	0.994	0.999	0, 999	1.001	1.000	1.002	1. 090	1. 201
無。	Э	0.993	0, 995	0, 998	1.002	1.001	0.998	0.999	1.000	1. 082	1.205
1 6	D	0. 996	0. 996	0.999	0.997	0.989	0.992	1.001	1. 003	1. 102	1. 197
整	ы	0.995	0.988	0, 996	0.995	1.002	1.003	1.009	1. 100	1. 152	1. 199
<u>5</u>	íJ.	0.993	0.991	0.997	1.020	1. 001	1. 005	1.012	1. 120	1. 135	1. 140
田 🕄	G	0.989	0.996	0, 999	1. 002	1.002	1.005	1.015	1. 153	1. 190	1. 250
	Н	0.989	0.999	0.999	1.011	1.010	1.010	1.015	1. 160	1. 203	1. 203
	I	1.025	1.060	1.055	1.068	1. 088	1. 101	1, 105	1. 169	1.170	1. 201
	ſ	1.150	1. 155	1. 102	1. 100	1. 111	1.056	1. 177	1. 188	1. 165	1. 250

[0076]

※上記シリーズ抵抗相対値は、大きい値が高いシリーズ抵抗値を示す。高いシリーズ抵抗値は特性低下をもたらす。

[0077]

[実施例2]

実施例1と同様に、第2の光起電力素子302としてi層が真性微結晶Siのpin型光起電力素子、第1の光起電力素子305としてi層が真性非晶質Si: Hのpin型光起電力素子、および酸化亜鉛を中間層として用いた積層型光起電力素子(図3参照)を作製した。

[0078]

酸化亜鉛層のサンプルは、光起電力素子とは別に作製しており、A 1 含有ターゲットはそのままに、酸素ガス及び気化したH₂Oガスの導入量を調整しながら、表9に示すような導電率を示す酸化亜鉛層を石英板上に作製した。この結果を元に、酸化亜鉛層の層厚方向に抵抗率が徐々に変化するような、いわゆるグレーディッド抵抗率を有する酸化亜鉛層の作製条件を見いだした。

[0079]

また、実施例1と同様に、酸化亜鉛層を中間層として用いた積層型光起電力素子を、表10に示す酸化亜鉛層の条件で作製した。このときの酸化亜鉛層は全て、第1の光起電力素子側から第2の光起電力素子に向かって抵抗率が高くなるように各条件を調整してある。

[0080]

このようにして作製した光起電力素子(実 2 - 1 ~ 5)について、実施例 1 と同様に評価を行なった。その結果を、表 1 0 にあわせて示す。

[0081]

【表9】

サンプ・ル No.	抵抗率(Ωcm)
Α	5. 0×10 ⁻¹
В	5.0×10^{0}
С	2.5×10^{1}
D	5. 5×10 ¹
Е	5.5×10^3
F	5.0×10^{3}
G	7.5×10^{3}

[0082]

【表10】

素子 No.	抵抗率の範囲	変換効率
実 2-1	$5.0 \times 10^{0} \sim 5.0 \times 10^{3}$	1. 000
実 2-2	$5.0 \times 10^2 \sim 5.0 \times 10^3$	1. 010
実 2-3	$5.0 \times 10^{0} \sim 4.0 \times 10^{2}$	0. 979
実 2-4	$5.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{3}$	0. 985
実 2-5	$5.0 \times 10^{0} \sim 7.5 \times 10^{3}$	0. 987

[0083]

酸化亜鉛層の抵抗率が、グレーディッドに変化する場合でも、その抵抗率が第2の光起電力素子側で高く、第1の光起電力素子側で低い抵抗率を有する場合、 反射の増加、短絡電流の減少、接合面の改善によりFFは改善され光電流が増加 し、変換効率は向上する。

[0084]

またその有効な範囲は、抵抗率が $5\times10^3\Omega$ c mから $2\times10^0\Omega$ c mの範囲であり、抵抗率の高い部分が $5\times10^2\Omega$ c m以上の範囲であることがわかった

[0085]

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば入射光の全ての波長域に渡って無駄なく 光吸収が行われるために高い変換効率が得られ、かつ電気的欠陥部分を流れる短 絡電流を低く抑え、さらには酸化亜鉛層から半導体層への接合が改善されること で高い変換効率を実現する積層型光起電力素子を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

従来の酸化亜鉛層を備えた光起電力素子の断面構造を模式的に示す概略図である。

【図2】

本発明の積層型光起電力素子の一実施形態の一部の電気的極性を示す概略図で

ある。

【図3】

本発明の積層型光起電力素子の一実施形態の断面構造を模式的に示す概略図である。

【図4】

本発明の積層型光起電力素子の発電動作を模式的に示す図である。

【図5】

本発明の積層型光起電力素子の半導体層を作製するために好適な装置の一形態を示す模式図である。

【図6】

本発明の積層型光起電力素子の酸化亜鉛層を作製するために好適な装置の一形態を示す模式図である。

【符号の説明】

- 100 積層型光起電力素子
- 101 基板
- 102 第2の光起電力素子
- 103 酸化亜鉛層
- 104 第1の光起電力素子
- 105 透明電極
- 106 第2の光起電力素子中の短絡回路
- 107 第1の光起電力素子中の短絡回路
- 200 本発明の積層型光起電力素子
- 201 基板
- 202 n-型の電気特性を示す第2の酸化亜鉛層
- 203 n+型の電気特性を示す第1の酸化亜鉛層
- 204 n++型の電気特性を示す第1の光起電力素子のn型半導体層
- 205 透明電極
- 206 第2の光起電力素子
- 207 酸化亜鉛層

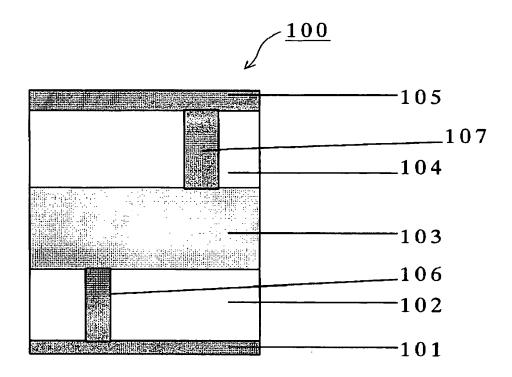
- 208 第1の光起電力素子
- 300 本発明の積層型光起電力素子
- 301 基板
- 302 第2の光起電力素子
- 303 第2の酸化亜鉛層
- 304 第1の酸化亜鉛層
- 305 第1の光起電力素子
- 306 透明電極
- 401、403 第2の光起電力素子中の短絡回路
- 402 第1の光起電力素子中の短絡回路
- 500 半導体堆積膜形成装置
- 501 ロードチャンバー
- 502 n層チャンバー
- 503 微結晶 i 層チャンバー
- 504 非晶質 i 層チャンバー
- 505 p層チャンバー
- 506 アンロード室
- 507、508、509、510、511 ゲートバルブ
- 512 微結晶 i 層基板加熱用ヒーター
- 5 1 3 微結晶 i 層プラズマC V D 室
- 514 n層基板加熱用ヒーター
- **515** n層プラズマCVD室
- 516 非晶質 i 層基板加熱用ヒーター
- 5 1 7 i 層プラズマC V D 室
- 518 p層基板加熱用ヒーター
- 519 p層プラズマCVD室
- 520 ホルダー搬送レール
- 600 スパッタチャンバー
- 601 基板ホルダー

- 602 ガス導入管
- 603 ヒーター
- 604 酸化亜鉛ターゲット
- 605 DC電源
- 606 アースシールド

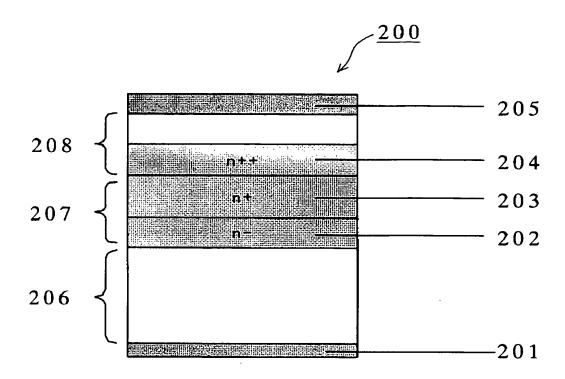
【書類名】

図面

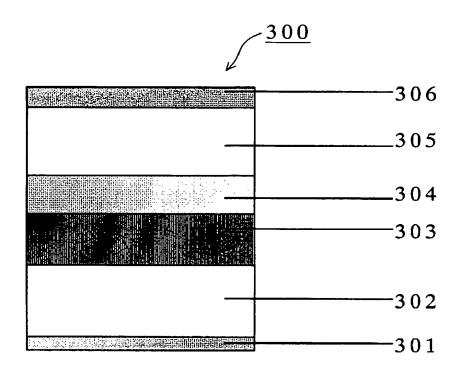
【図1】



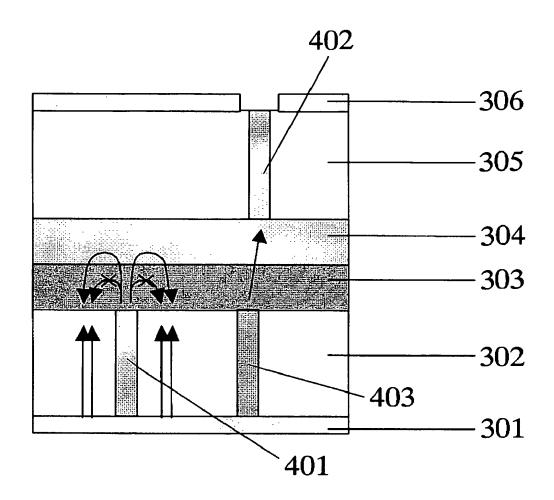
【図2】



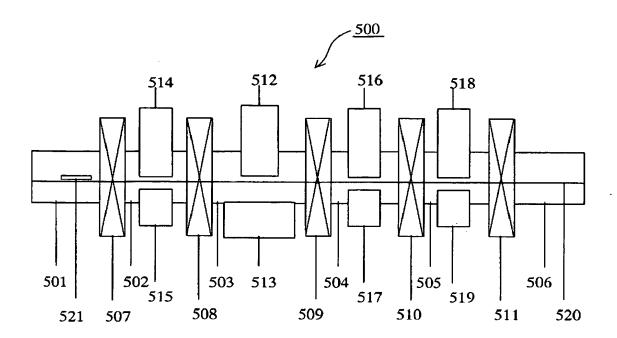
【図3】



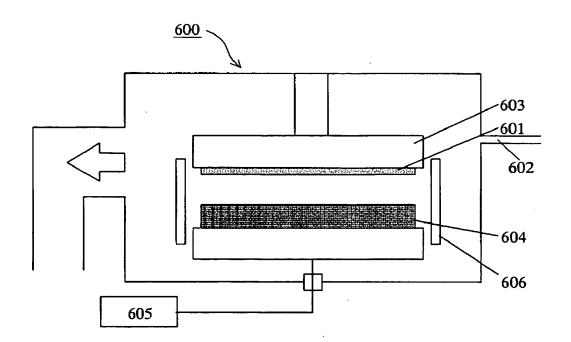
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 起電力低下を伴わずに大きな光電流を得ることで高い変換効率を持つ 積層型光起電力素子を提供する。

【解決手段】 複数のpn接合またはpin接合からなる単位光起電力素子を直列に積層してなる光起電力素子であって、前記単位光起電力素子間の少なくとも一ヶ所に酸化亜鉛層を配置しており、該酸化亜鉛層の抵抗率が層厚方向で異なることを特徴とする。

【選択図】 図3

特願2003-084535

出願人履歴情報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社